

明細書

希土類金属錯体、薄膜形成用原料及び薄膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、第二ブチルシクロペンタジエンを配位子とした新規な希土類金属錯体、該希土類金属錯体を含有してなる薄膜形成用原料、及び該薄膜形成用原料を用いた希土類金属含有薄膜の製造方法に関する。本発明の新規な希土類金属錯体は、薄膜形成用材料、特に化学気相成長(以下、単にCVDと記載することもある)用原料に有用であり、本発明の薄膜形成用原料を用いて製造された希土類金属含有薄膜は、電子部品の部材、光学ガラスを用いた光通信デバイスの部材等に有用である。

背景技術

[0002] 希土類金属を含有する薄膜は、高誘電体キャパシタ、強誘電体キャパシタ、ゲート絶縁膜、超電導薄膜等の電子部品の部材やレーザ発信器、光ファイバ、光導波路、光増幅器、光スイッチ等の光学ガラスを用いた光通信デバイスの部材として用いられている。

[0003] 上記の薄膜の製造方法としては、火焔堆積法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、塗布熱分解法やゾルゲル法等のMOD法、化学気相成長法等が挙げられるが、組成制御性及び段差被覆性に優れること、量産化に適すること、並びにハイブリッド集積が可能であること等多くの長所を有しているので、ALD(Atomic Layer Deposition)法を含む化学気相成長法が最適な製造プロセスである。

[0004] MOD法やCVD法においては、薄膜に希土類金属を供給するプレカーサとして、有機金属化合物が用いられている。シクロペンタジエニル錯体は、比較的大きい蒸気圧を有するので、特に気化工程を有する方法のプレカーサとして使用されている。例えば、下記特許文献1には、希土類金属のトリスアルキルシクロペンタジエニル錯体を用いたCVD法が報告されている。これには、アルキル基として第二ブチル基が記載されているが、第二ブチルシクロペンタジエンを用いた錯体については例示がなく、錯体の製造、物性評価及び薄膜作成の記載もない。また、下記特許文献2には、揮発特性の良好なエチルシクロペンタジエンを用いた錯体が報告されている。し

かし、これらは全て固体であり、CVD用原料として用いるには供給の面で不便である。また、下記特許文献2に記載のエチルシクロペンタジエニル錯体は、アルゴン中の示差熱分析結果をみると揮発残渣が20質量%程度あるので、耐熱性に問題を有している。

[0005] また、希土類金属のトリスアルキルシクロペンタジエニル錯体で室温で液体のものとしては、トリス(ブチルシクロペンタジエニル)イットリウム、トリス(ブチルシクロペンタジエニル)プラセオジム、トリス(ブチルシクロペンタジエニル)エルビウムが知られている。しかし、これらは、分子量増加による揮発性の低下という問題があった。

[0006] 特許文献1:米国特許第4882206号明細書

特許文献2:特開2002-338590号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 解決しようとする問題点は、上述したように、希土類金属を含有する薄膜を製造する際に原料として用いることができる原料供給性、耐熱性及び揮発性に優れた希土類金属錯体がこれまでなかったということである。

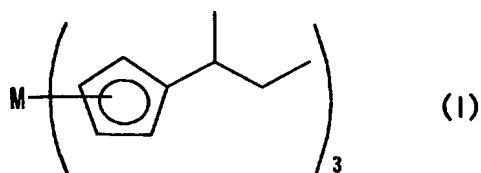
[0008] 従って、本発明の目的は、耐熱性及び揮発性に優れ薄膜形成用原料に適した液体の希土類金属錯体、該希土類金属錯体を含有する薄膜形成用原料、及び該薄膜形成用原料を用いた薄膜の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は、検討を重ねた結果、置換基に第二ブチル基を導入した第二ブチルシクロペンタジエンを配位子とした希土類金属錯体が上記課題を解決し得ることを知見し、本発明に到達した。

[0010] 即ち、本発明は、下記一般式(I)で表される希土類金属のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体、これを含有してなる薄膜形成用原料及び該薄膜形成用原料を用いて希土類金属含有薄膜を形成する薄膜の製造方法を提供するものである。

[0011] [化1]



(式中、Mは、希土類金属原子を表す。)

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の薄膜の製造方法に用いられるCVD装置の一例を示す概要図である。

[図2]図2は、本発明の薄膜の製造方法に用いられるCVD装置の別の例を示す概要図である。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 本発明に係る上記一般式(I)は、希土類金属原子1つに第二ブチルシクロペニタジエンが3つ配位した希土類金属錯体を表すものである。上記一般式(I)において、第二ブチル基は、光学活性部位を有する基であるが、特にR体とS体とにより区別されるものではなく、そのどちらでもよく、R体とS体とが混合されていてもよい。また、Mで表される希土類金属原子としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムが挙げられる。

[0014] 本発明のトリス第二ブチルシクロペニタジエニル錯体は、周知の化合物である他のアルキルシクロペニタジエニル錯体と比較して、CVD用原料として特に有用である。

CVD用原料としての本発明のトリス第二ブチルシクロペニタジエニル錯体の有用性を以下に説明する。

[0015] まず、本発明のトリス第二ブチルシクロペニタジエニル錯体は、液体であるので有用である。CVD法やALD法において、原料供給には液体状態での使用が操作上容易であるので、原料には流動性が求められている。この場合、原料を有機溶媒に溶

解させて溶液として用いる方法と原料を融点以上の温度に加熱して用いる方法とが想定される。しかし、原料が室温で固体であると、いずれの方法においても、原料供給量の変化等の供給系内での固相析出による問題を回避するのが困難となる。

- [0016] アルキル置換基を有するシクロペンタジエニルを用いた希土類金属錯体としては、例えば、トリスエチルシクロペンタジエニル錯体、トリスイソプロピルシクロペンタジエニル錯体が挙げられる。トリスエチルシクロペンタジエニル錯体の融点は、例えば、Y錯体が48—51°C、La錯体が93—95°C、Pr錯体が70—73°C、Er錯体が55—58°Cである。また、トリスイソプロピルシクロペンタジエニル錯体の融点は、Pr錯体は50—54°C、Erが63—65°C、La錯体は室温で液体である。これに対し、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体は、Y錯体、La錯体、Pr錯体及びEr錯体のいずれも、室温で液体である。
- [0017] 次に、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体は、熱安定性が良好であるので有用である。CVD用原料は、原料供給時及び／又は気化時に加熱されるが、熱安定性が不十分であると、製造される薄膜への希土類元素の供給が経時に減少し、薄膜組成のコントロールが困難になり、また、CVD系内の分解物の付着や汚染による不具合も発生する。後記の実施例に、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体のTG測定時の揮発残渣を示した。340°C近辺の揮発残渣は1質量%以下である。このことは、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体が熱分解することなく揮発したことを見せるものである。
- [0018] さらに、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体は、揮発性が良好であるので有用である。分子量が同じで液体であるトリスブチルシクロペンタジエニル錯体と比較して、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体は揮発性に優れるという特徴がある。
- [0019] 本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体は、その製造方法により特に制限されることはなく、周知の反応を応用して製造することができる。製造方法としては、例えば、第二ブチルシクロペンタジエニルナトリウム、第二ブチルシクロペンタジエニルカリウム等のアルカリ金属錯体と、希土類金属の三塩化物、三臭化物等のハロゲン化物との塩交換反応により合成する方法が挙げられる。

- [0020] 本発明の薄膜形成用原料は、上述した本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体を薄膜形成の金属源化合物として含有するものであり、その形態は、該薄膜形成用原料が用いられる薄膜の製造方法(例えば、火焰堆積法、イオンプレーティング法、塗布熱分解法やゾルゲル法等のMOD法、ALD法を含む化学気相成長法)によって異なる。本発明の薄膜形成用原料は、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体の物性から、化学気相成長用原料として特に有用である。
- [0021] 本発明の薄膜形成用原料が化学気相成長(CVD)用原料である場合、その形態は使用されるCVD法の輸送供給方法等の手法により適宜選択されるものである。
- [0022] 上記の輸送供給方法としては、CVD用原料を原料容器中で加熱及び／又は減圧することにより気化させ、必要に応じて用いられるアルゴン、窒素、ヘリウム等のキャリアガスと共に堆積反応部へと導入する气体輸送法、CVD用原料を液体又は溶液の状態で気化室まで輸送し、気化室で加熱及び／又は減圧することにより気化させて、堆積反応部へと導入する液体輸送法がある。气体輸送法の場合は、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体そのものがCVD用原料となり、液体輸送法の場合は、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体そのもの又は該錯体を有機溶剤に溶かした溶液がCVD用原料となる。
- [0023] また、多成分系のCVD法においては、CVD用原料を各成分独立で気化、供給する方法(以下、シングルソース法と記載することもある)と、多成分原料を予め所望の組成で混合した混合原料を気化、供給する方法(以下、カクテルソース法と記載することもある)がある。カクテルソース法の場合、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体と他の成分のプレカーサとの混合物或いは混合溶液がCVD用原料である。
- [0024] 上記のCVD用原料に使用する有機溶剤としては、特に制限を受けることはなく周知一般の有機溶剤を用いることが出来る。該有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メキシエチル等の酢酸エステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテルアルコール類；テトラヒドロフ

ラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類;メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等のケトン類;ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン等の炭化水素類;1-シアノプロパン、1-シアノブタン、1-シアノヘキサン、シアノシクロヘキサン、シアノベンゼン、1, 3-ジシアノプロパン、1, 4-ジシアノブタン、1, 6-ジシアノヘキサン、1, 4-ジシアノシクロヘキサン、1, 4-ジシアノベンゼン等のシアノ基を有する炭化水素類;ピリジン、ルチジンが挙げられ、これらは、溶質の溶解性、使用温度と沸点及び引火点との関係等により、単独で又は二種類以上の混合溶媒として用いられる。これらの有機溶剤を使用する場合、該有機溶剤中における本発明のトリス第二ブチルシクロペントジエニル錯体及び他の成分のプレカーサの合計量は、0. 01~2. 0モル/リットル、特に0. 05~1. 0モル/リットルとなるようにするのが好ましい。

- [0025] また、多成分系のCVD法の場合において本発明のトリス第二ブチルシクロペントジエニル錯体と共に用いられる他の成分のプレカーサとしては、特に制限を受けず、CVD用原料に用いられている周知一般のプレカーサを用いることができ、その使用量は、所望の薄膜組成を与える量を選択することができる。
- [0026] 上記のプレカーサとしては、アルコール化合物、グリコール化合物、 β -ジケトン及びシクロペントジエン化合物等から選択される一種類又は二種類以上の有機配位化合物と金属との化合物が挙げられる。該金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、珪素等が挙げられる。
- [0027] また、上記のCVD用原料には、必要に応じて、本発明のトリス第二ブチルシクロペントジエニル錯体及び他のプレカーサに安定性を付与するため、求核性試薬を含有させてもよい。該求核性試薬としては、グラ��、ジグラ��、トリグラ��、テトラグラ��

ム等のエチレングリコールエーテル類、18-クラウン-6、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、24-クラウン-8、ジシクロヘキシル-24-クラウン-8、ジベンゾー-24-クラウン-8等のクラウンエーテル類、エチレンジアミン、N,N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペنتアミン、ペنتエチレンヘキサミン、1,1,4,7,7-ペنتамethylジエチレントリアミン、1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン等のポリアミン類、サイクラム、サイクレン等の環状ポリアミン類、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-2-メキシエチル等の β -ケトエステル類または β -ジケトン類等が挙げられ、安定剤としてこれらの求核性試薬の使用量は、金属化合物1モルに対して0.1モル-10モルの範囲で使用され、好ましくは1-4モルで使用される。

[0028] 本発明の薄膜の製造方法は、本発明の薄膜形成用原料をCVD用原料として用いた化学気相成長(CVD)法によるものである。CVD法とは、気化させた原料と必要に応じて用いられる反応性ガスとを基体、例えば基板上に導入し、次いで、原料を基体上で分解及び/又は反応させて薄膜を基体上に成長、堆積させる方法を指す。本発明の薄膜の製造方法は、原料の輸送供給方法、堆積方法、製造条件、製造装置等については、特に制限を受けるものではなく、周知一般の条件、方法等を用いることができる。

[0029] 必要に応じて用いられる上記の反応性ガスとしては、例えば、酸化性のものとしては、酸素、オゾン、二酸化窒素、一酸化窒素、水蒸気、過酸化水素等が挙げられ、還元性のものとしては水素が挙げられ、また、窒化物を製造するものとしては、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、アルキレンジアミン等の有機アミン化合物、ヒドラジン、アンモニア等が挙げられる。

[0030] また、上記の輸送供給方法としては、前記の気体輸送法、液体輸送法、シングルソース法、カクテルソース法等が挙げられる。

[0031] また、上記の堆積方法としては、原料ガス又は原料ガスと反応性ガスを熱のみにより反応させ薄膜を堆積させる熱CVD、熱及びプラズマを使用するプラズマCVD、熱及び光を使用する光CVD、熱、光及びプラズマを使用する光プラズマCVD、CVDの堆積反応を素過程に分け、分子レベルで段階的に堆積を行うALD(Atomic Layer

Deposition) 等が挙げられる。

- [0032] また、上記の製造条件としては、反応温度(基板温度)、反応圧力、堆積速度等が挙げられる。反応温度については、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体が充分に反応する温度である160°C以上が好ましく、250°C~800°Cがより好ましい。また、反応圧力は、熱CVD及び光CVDの場合、大気圧~10Paが好ましく、プラズマを使用する場合は、10~2000Paが好ましい。また、堆積速度は、原料の供給条件(気化温度、気化圧力)、反応温度、反応圧力によりコントロールすることが出来る。堆積速度は、大きいと得られる薄膜の特性が悪化する場合があり、小さいと生産性に問題を生じる場合があるので、0.5~5000nm/分が好ましく、1~1000nm/分がより好ましい。また、ALDの場合は、所望の膜厚が得られるようにサイクルの回数で膜厚がコントロールされる。
- [0033] また、本発明の薄膜の製造方法においては、薄膜堆積の後に、より良好な電気特性を得るためにアニール処理を行ってもよく、段差埋め込みが必要な場合には、リフロー工程を設けてもよい。この場合の温度は、600~1200°Cであり、700~1000°Cが好ましい。
- [0034] 本発明の薄膜形成用原料を用いた本発明の薄膜の製造方法により製造される薄膜は、他の成分のプレカーサ、反応性ガス及び製造条件を適宜選択することにより、酸化物セラミックス、窒化物セラミックス、ガラス等の所望の種類の薄膜とすることができる。これらの薄膜の用途としては、例えば、酸化物セラミックスを利用するものとして、半導体用高誘電キャパシタ膜、半導体用ゲート絶縁膜、半導体用強誘電キャパシタ膜、超電導体薄膜等が挙げられ、窒化物セラミックスを利用するものとして、半導体用バリア層等が挙げられ、ガラスを利用するものとして、光ファイバ、光導波路、光増幅器、光スイッチ等の光学ガラス等が挙げられる。
- [0035] 製造される薄膜の種類としては、例えば、 $\text{Ln}_{2-3}\text{O}_3$ で表される希土類金属の酸化物薄膜; 希土類金属とアルミニウム及び/又は珪素との複合酸化物薄膜; 希土類金属とジルコニウム及び/又はハフニウムとの複合酸化物薄膜; 希土類金属と珪素とジルコニウム及び/又はハフニウムとの複合酸化物薄膜; 希土類金属とタンタル及び/又はニオブとの複合酸化物薄膜; 希土類金属と珪素とタンタル及び/又はニオブとの

複合酸化物薄膜; 希土類金属をドープした強誘電体複合酸化物薄膜(チタン酸鉛、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸ビスマス、これらの組成にさらに珪素が含有されたもの); 希土類金属をドープした酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ゲルマニウム及びチタン化合物からなる群から選択される1種以上からなるシリカ系ガラス; 希土類金属をドープしたフッ化ジルコニウム、フッ化バリウム、フッ化ランタン、フッ化アルミニウム及びフッ化ナトリウムからなる群から選択される1種以上からなるフッ化物ガラス; 希土類金属をドープしたテルライトガラス、硼酸ガラス、カルコゲナイトガラス、硫化物ガラス、ビスマス系ガラス、リン酸珪酸ガラス、硼酸珪酸ガラスが挙げられる。

実施例

[0036] 以下、実施例及び評価例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例等によって何ら制限を受けるものではない。

実施例1～4は、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体の実施例を示し、実施例5～8は、実施例1～4で得られた本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体を用いた本発明の薄膜形成用材料及び該薄膜形成用材料を用いた本発明の薄膜の製造方法の実施例を示す。また、評価例においては、実施例1、3及び4で得られた本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体及び比較化合物それぞれについて、蒸気圧測定を行った。

[0037] [実施例1]トリス(第二ブチルシクロペンタジエニル)イットリウムの製造

乾燥アルゴン置換した反応フラスコにヘキサンで十分に洗浄したナトリウムハイドライド0.948mol及びテトラヒドロフラン30mlを仕込み、10°C以下の温度で第二ブチルシクロペンタジエン(ラセミ体)0.948molを滴下した。滴下後30°Cでガスの発生がなくなるまで攪拌して溶液を得た。該溶液を10°C以下に冷やし、これを三塩化イットリウム0.190mol及びテトラヒドロフラン30mlに反応系の温度が10°Cを超えないように冷却しながら加えた。10時間室温で攪拌後、溶媒を留去して残渣を得た。該残渣にトルエン600mlを加え、固相を濾別した。得られた濾液を減圧留去により脱溶媒した後、遮光蒸留装置を用いて減圧蒸留を行った。35Pa、留出蒸気温度169～175°Cのフラクションから黄色液体を39.4g(収率46%)得た。得られた黄色液体について分析を行ったところ、該黄色液体は目的物であるトリス(第二ブチルシクロペンタ

ジエニル)イットリウムと同定された。分析結果を以下に示す。

[0038] (分析結果)

(1)元素分析(CH:CHNアナライザー、金属分析:ICP-MS)

炭素71. 0質量% (理論値71. 67質量%)、水素8. 62質量% (理論値8. 69質量%)、イットリウム19. 5質量% (理論値19. 65質量%)

(2)分子量(TOF-マススペクトル)

分子量456. 5

(3)不純物元素分析(塩素:蛍光X線、ナトリウム:ICP-MS)

塩素100ppm以下、ナトリウム37ppb

(4)TG-DTA (Ar100ml/min、10°C/min昇温、サンプル量14. 922mg)

50質量%減少温度307°C、336°C残渣0. 39質量%

[0039] [実施例2]トリス(第二ブチルシクロペンタジエニル)ランタンの製造

乾燥アルゴン置換した反応フラスコにヘキサンで十分に洗浄したナトリウムハイドライド0. 816mol及びテトラヒドロフラン30mlを仕込み、10°C以下の温度で第二ブチルシクロペンタジエン(ラセミ体)0. 816molを滴下した。滴下後30°Cでガスの発生がなくなるまで攪拌して溶液を得た。該溶液を10°C以下に冷やし、これを三塩化ランタン0. 204mol及びテトラヒドロフラン30mlに反応系の温度が10°Cを超えないように冷却しながら加えた。30時間室温で攪拌後、固相を濾別した。得られた濾液を減圧留去により脱溶媒した後、遮光蒸留装置を用いて減圧蒸留を行った。100Pa、留出蒸気温度205~207°Cのフラクションから淡黄色液体を43. 1g(収率42%)得た。得られた淡黄色液体について分析を行ったところ、該淡黄色液体は目的物であるトリス(第二ブチルシクロペンタジエニル)ランタンと同定された。分析結果を以下に示す。

[0040] (分析結果)

(1)元素分析(CH:CHNアナライザー、金属分析:ICP-MS)

炭素63. 9質量% (理論値64. 53質量%)、水素7. 77質量% (理論値7. 82質量%)、ランタン27. 5質量% (理論値27. 64質量%)

(2)分子量(TOF-マススペクトル)

分子量502. 5

(3) 不純物元素分析(塩素:蛍光X線、ナトリウム:ICP-MS)

塩素100ppm以下、ナトリウム22ppb

(4) TG-DTA (Ar100ml/min、10°C/min昇温、サンプル量14.063mg)

50質量%減少温度301°C、334°C残渣0.33質量%

[0041] [実施例3]トリス(第二ブチルシクロペンタジエニル)プラセオジムの製造

乾燥アルゴン置換した反応フラスコにヘキサンで十分に洗浄したナトリウムハイドライド0.158mol及びテトラヒドロフラン50mlを仕込み、10°C以下の温度で第二ブチルシクロペンタジエン(ラセミ体)0.158molを滴下した。滴下後30°Cでガスの発生がなくなるまで攪拌して溶液を得た。該溶液を10°C以下に冷やし、これを三塩化プラセオジム0.040mol及びテトラヒドロフラン15mlに反応系の温度が10°Cを超えないように冷却しながら加えた。10時間室温で攪拌後、溶媒を留去して残渣を得た。該残渣にヘキサン100mlを加え、固相を濾別した。得られた濾液を減圧留去により脱溶媒した後、遮光蒸留装置を用いて減圧蒸留を行った。35Pa、留出蒸気温度170°Cのフラクションから緑色液体を11.3g(収率56%)得た。得られた緑色液体について分析を行ったところ、該緑色液体は目的物であるトリス(第二ブチルシクロペンタジエニル)プラセオジムと同定された。分析結果を以下に示す。

[0042] (分析結果)

(1) 元素分析(CH:CHNアナライザー、金属分析:ICP-MS)

炭素64.0質量%(理論値64.28質量%)、水素7.71質量%(理論値7.79質量%)、プラセオジム27.7質量%(理論値27.93質量%)

(2) 分子量(TOF-マススペクトル)

分子量504.5

(3) 不純物元素分析(塩素:蛍光X線、ナトリウム:ICP-MS)

塩素100ppm以下、ナトリウム30ppb

(4) TG-DTA (Ar100ml/min、10°C/min昇温、サンプル量14.632mg)

50質量%減少温度302°C、335°C残渣0.90質量%

[0043] [実施例4]トリス(第二ブチルシクロペンタジエニル)エルビウムの製造

乾燥アルゴン置換した反応フラスコにヘキサンで十分に洗浄したナトリウムハイドライ

イド0. 158mol及びテトラヒドロフラン50mlを仕込み、10°C以下の温度で第二ブチルシクロペンタジエン(ラセミ体)0. 158molを滴下した。滴下後30°Cでガスの発生がなくなるまで攪拌して反応液を得た。該反応液を10°C以下に冷やし、これを三塩化エルビウム0. 040mol及びテトラヒドロフラン15mlに反応系の温度が10°Cを超えないように冷却しながら加えた。30時間室温で攪拌後、溶媒を留去して残渣を得た。該残渣にヘキサン50mlを加え、固相を濾別した。得られた濾液を減圧留去により脱溶媒した後、遮光蒸留装置を用いて減圧蒸留を行った。40Pa、留出蒸気温度175°Cのフラクションから褐色液体を8. 24g(収率39%)得た。得られた褐色液体について分析を行ったところ、該褐色液体は目的物であるトリス(第二ブチルシクロペンタジエニル)エルビウムと同定された。分析結果を以下に示す。

[0044] (分析結果)

(1)元素分析(CH:CHNアナライザー、金属分析:ICP-MS)

炭素質量61. 0質量%(理論値61. 09質量%)、水素7. 26質量%(理論値7. 40質量%)、エルビウム31. 4質量%(理論値31. 51質量%)

(2)分子量(TOF-マススペクトル)

分子量530. 9

(3)不純物元素分析(塩素:蛍光X線、ナトリウム:ICP-MS)

塩素100ppm以下、ナトリウム44ppb

(4)TG-DTA(Ar100ml/min、10°C/min昇温、サンプル量13. 597mg)

50質量%減少温度309°C、340°C残渣0. 99%

[0045] [評価例]蒸気圧測定

上記の実施例1、3及び4それぞれで得た錯体、及び室温で液体であり同一分子量の比較化合物1~4について、蒸気圧測定を行った。蒸気圧測定は、系を一定の圧力に固定して液面付近の飽和蒸気温度を測定する方法により行った。結果を表1~3に示す。

[0046] [表1]

イットリウム錯体の比較

| 希土類金属錯体 | 蒸気圧(Pa/°C) |
|------------------------------------|------------|
| トリス(第二ブチルシクロペンタジエニル)イットリウム(実施例1) | 35/173 |
| トリス(ブチルシクロペンタジエニル)イットリウム(比較化合物1) | 35/183 |
| トリス(イソブチルシクロペンタジエニル)イットリウム(比較化合物2) | 35/178 |

[0047] [表2]

プラセオジム錯体の比較

| 希土類金属錯体 | 蒸気圧(Pa/°C) |
|----------------------------------|------------|
| トリス(第二ブチルシクロペンタジエニル)ニアセオジム(実施例3) | 30/168 |
| トリス(ブチルシクロペンタジエニル)ニアセオジム(比較化合物3) | 30/180 |

[0048] [表3]

エルビウム錯体の比較

| 希土類金属錯体 | 蒸気圧(Pa/°C) |
|---------------------------------|------------|
| トリス(第二ブチルシクロペンタジエニル)エルビウム(実施例4) | 30/166 |
| トリス(ブチルシクロペンタジエニル)エルビウム(比較化合物4) | 14/230 |

[0049] [実施例5]

図1に示すCVD装置を用いて、シリコンウェハ上に以下の製造条件で、イットリウム珪素複合酸化物薄膜を製造した。製造した薄膜について、膜厚及び組成を蛍光X線で測定した。測定結果を以下に示す。

(製造条件)

イットリウム原料:上記実施例1で得たトリス(第二ブチルシクロペンタジエニル)イットリウム(原料温度;180°C、圧力;100~200Pa、キャリアガス;アルゴン200sccm)、珪素原料:トリジメチルアミノシラン(原料温度;20°C、圧力;0.1MPa;キャリアガス;アルゴン35sccm)、酸化ガス:酸素50sccm、反応圧力:660Pa、反応温度:450°C、成膜時間:2分

(測定結果)

膜厚;24nm、組成比(モル);Y/Si=1.00/1.06

[0050] [実施例6]

テトラヒドロピランを金属ナトリウム線で乾燥した後、アルゴン気流下で、前留分10質量%及び釜残分10質量%をカットし、蒸留精製を行い水分量1ppm未満の溶媒を得た。この溶媒500mlに上記実施例2で得たトリス(第二ブチルシクロペントジエニル)ランタン0.010mol及びテトラキス(1,1-ジメチル-2-メキシエトキシ)ハフニウム0.04molをアルゴン気流下で配合してCVD用原料を得た。該CVD用原料を用いて図2に示すCVD装置により、シリコンウェハ上に以下の製造条件で、ランタンハフニウム複合酸化物薄膜を製造した。製造した薄膜について、上記実施例1と同様の測定を行った。測定結果を以下に示す。

(製造条件)

気化室温度:195°C、原料流量:20mg／分、酸素ガス流量:200sccm、反応圧力:1000Pa、反応時間:2分、基板温度:450°C、キャリアAr:200sccm

(測定結果)

膜厚;21nm、組成比(モル);La/Hf=1.00/3.87

[0051] [実施例7]

エチルシクロヘキサンを金属ナトリウム線で乾燥した後、アルゴン気流下で、前留分10質量%及び釜残分10質量%をカットし、蒸留精製を行い水分量1ppm未満の溶媒を得た。この溶媒500mlに上記実施例3で得たトリス(第二ブチルシクロペントジエニル)プラセオジム0.250molをアルゴン気流下で配合してCVD用原料を得た。このCVD用原料を用いて図2に示すCVD装置により、以下の条件及び工程で薄膜を製造した。得られた薄膜の膜厚を上記実施例1と同様の方法で測定した。測定結果を以下に示す。

(条件)

反応温度(基板温度);450°C、反応性ガス;水蒸気

(工程)

下記(1)～(4)からなる一連の工程を1サイクルとして、100サイクル繰り返し、最後に600°Cで3分間アニール処理を行った。

(1) 気化室温度:195°C、原料流量:20mg／分、気化室圧力:100Paの条件で気化

させたCVD用原料の蒸気を導入し、系圧力100Paで1秒間堆積させる。

(2) 2秒間のアルゴンパージにより、未反応原料を除去する。

(3) 水蒸気を導入し、系圧力100Paで1秒間反応させる。

(4) 2秒間のアルゴンパージにより、未反応原料を除去する。

(測定結果)

膜厚:16nm

[0052] [実施例8]

エチルシクロヘキサンを金属ナトリウム線で乾燥した後、アルゴン気流下で、前留分10質量%及び釜残分10質量%をカットし、蒸留精製を行い水分量1ppm未満の溶媒を得た。この溶媒500mlに上記実施例4で得たトリス(第二ブチルシクロペニタジエニル)エルビウム0.250molをアルゴン気流下で配合してCVD用原料を得た。このCVD用原料を用いて図2に示すCVD装置により、以下の条件及び工程で薄膜を製造した。得られた薄膜の膜厚を上記実施例1と同様の方法で測定した。測定結果を以下に示す。

(条件)

反応温度(基板温度);450°C、反応性ガス;水蒸気

(工程)

下記(1)～(4)からなる一連の工程を1サイクルとして、40サイクル繰り返し、最後に600°Cで3分間アニール処理を行った。

(1) 気化室温度:195°C、原料流量:20mg／分、気化室圧力:100Paの条件で気化させたCVD用原料の蒸気を導入し、系圧力100Paで1秒間堆積させる。

(2) 2秒間のアルゴンパージにより、未反応原料を除去する。

(3) 水蒸気を導入し、系圧力100Paで1秒間反応させる。

(4) 2秒間のアルゴンパージにより、未反応原料を除去する。

(測定結果)

膜厚:7nm

[0053] 上記実施例1～4及び評価例から明らかのように、得られた本発明のトリス第二ブチルシクロペニタジエニル錯体は、室温で液体であり、耐熱性及び揮発性に優れてい

た。また、上記実施例5ー8から明らかなように、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体を含有してなる薄膜形成用材料を用いて本発明の薄膜の製造方法により薄膜を製造したところ、良好な原料供給性及び組成制御性で薄膜を製造することができた。

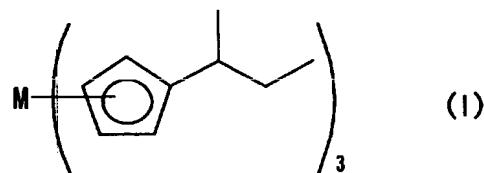
産業上の利用可能性

[0054] 本発明の第二ブチルシクロペンタジエンを配位子とした希土類金属錯体は、室温で液体であり、熱安定性が良好であるので、薄膜形成用原料、特にCVD用原料として有用である。また、これを用いることでCVD法による希土類金属含有薄膜の良好な製造方法を提供できる。

請求の範囲

[1] 下記一般式(I)で表される希土類金属のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体。

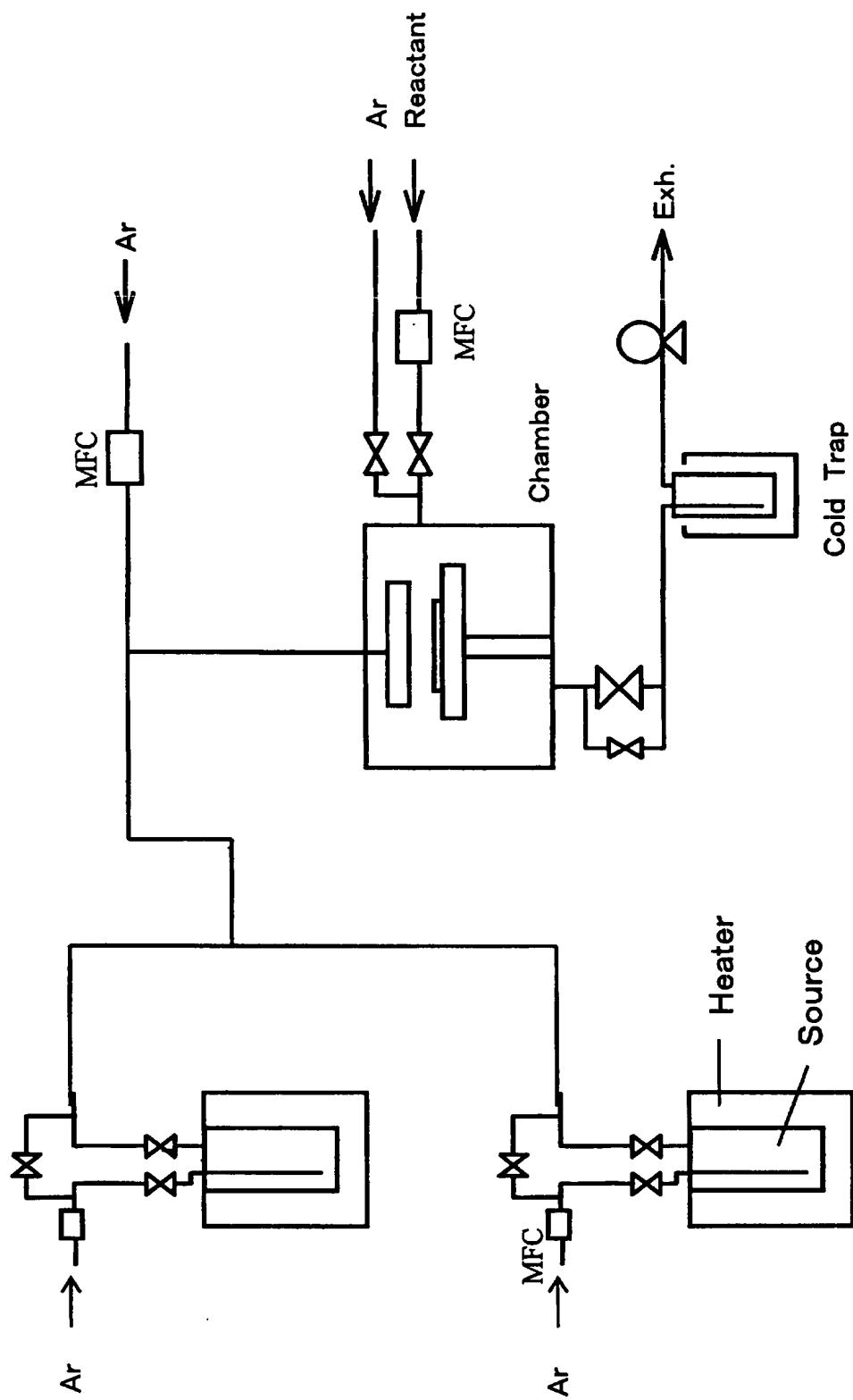
[化1]



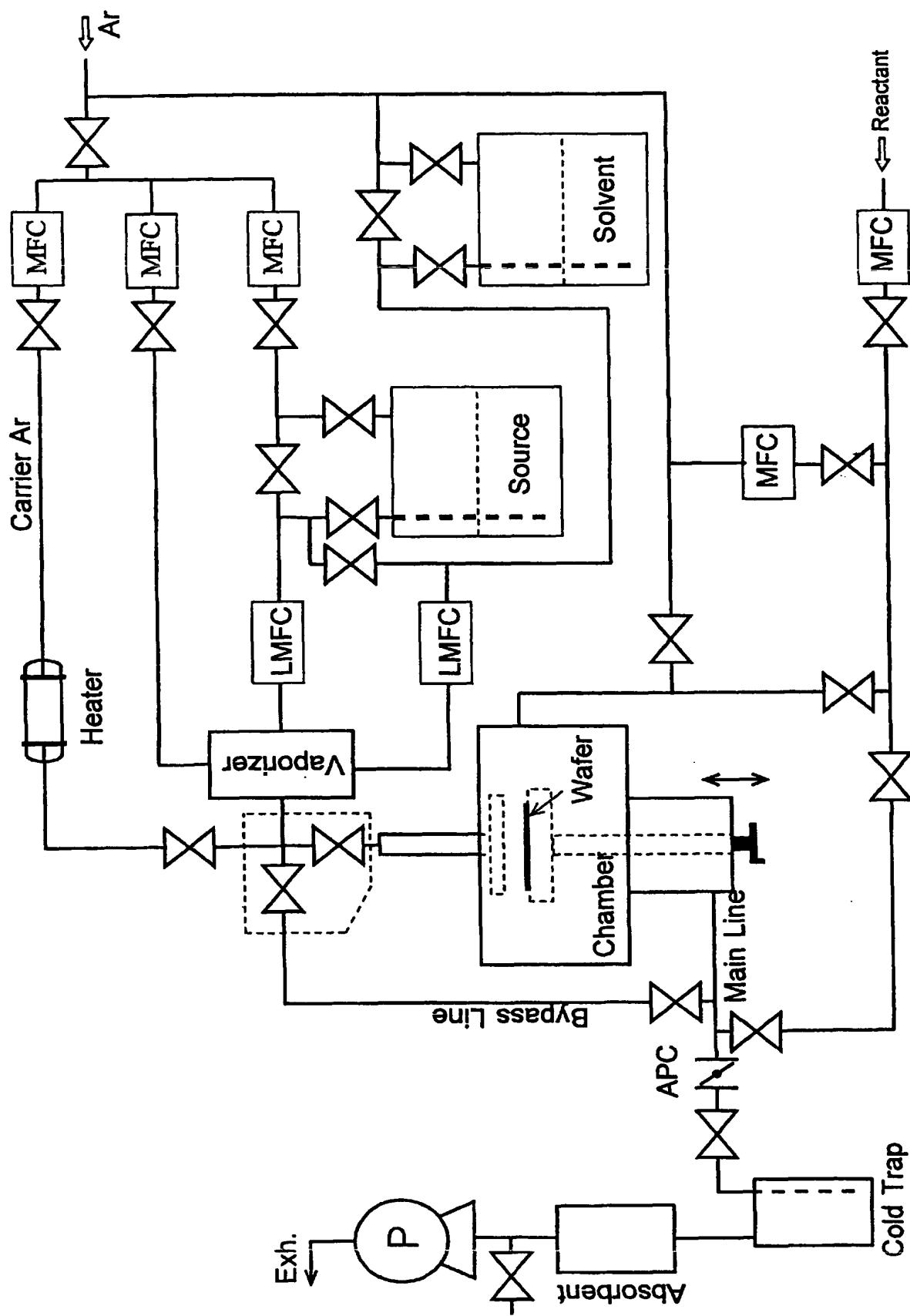
(式中、Mは、希土類金属原子を表す。)

- [2] 上記一般式(I)において、Mがイットリウムである請求の範囲第1項記載のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体。
- [3] 上記一般式(I)において、Mがランタンである請求の範囲第1項記載のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体。
- [4] 上記一般式(I)において、Mがプラセオジムである請求の範囲第1項記載のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体。
- [5] 上記一般式(I)において、Mがエルビウムである請求の範囲第1項記載のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体。
- [6] 請求の範囲第1ー5項のいずれかに記載のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体を含有してなる薄膜形成用原料。
- [7] 請求の範囲第6項記載の薄膜形成用原料を気化させて得たトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体を含有する蒸気を基体上に導入し、これを分解及び／又は化学反応させて基体上に希土類金属含有薄膜を形成する薄膜の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl' C07F17/00, C23C16/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl' C07F17/00, C23C16/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | US 4882206 A (Georgia Tech Research Corp.), 21 November, 1989 (21.11.89), Claims; column 2, line 54 to column 3, line 24 | 1-7 |
| A | WO 02/27063 A2 (PRESIDENT AND FELLOWS OF HARWARD COLLEGE), 04 April, 2002 (04.04.02), Claims; pages 20 to 22; table 2 | 1-7 |
| A | JP 2002-338590 A (Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.), 27 November, 2002 (27.11.02), Claims | 1-7 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 September, 2004 (24.09.04)

Date of mailing of the international search report
12 October, 2004 (12.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011043

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| P,A | JP 2003-342285 A (Japan Science and Technology Corp.), 03 December, 2003 (03.12.03), Claims | 1-7 |
| P,A | JP 2004-100003 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 02 April, 2004 (02.04.04), Claims | 1-7 |
| A | WAYDA, A.L., "Mono-, bis- and tris(t-butylcyclopentadienyl) lanthanoid complexes", Journal of Organometallic Chemistry, 1989, Vol.361, No.1, pages 73 to 78, ISSN 0022-328X | 1-7 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2004/011043

| | | |
|------------------|------------|---|
| US 4882206 A | 1989.11.21 | (Family: none) |
| WO 02/27063 A2 | 2002.04.04 | EP 1327010 A2 KR 2003038775 A US 2004/00343149 A1 JP 2004-527651 A |
| JP 2002-338590 A | 2002.11.27 | (Family: none) |
| JP 2003-342285 A | 2003.12.03 | (Family: none) |
| JP 2004-100003 A | 2004.04.02 | (Family: none) |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/011043

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl. 7 C07F17/00, C23C16/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl. 7 C07F17/00, C23C16/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | US 4882206 A (Georgia Tech Research Corporation) 1989.11.21 特許請求の範囲, 第2欄第54行-第3欄第24行 | 1-7 |
| A | WO 02/27063 A2 (PRESIDENT AND FELLOWS OF HARWARD COLLEGE) 2002.04.04 特許請求の範囲, 第20-22頁表2 | 1-7 |
| A | JP 2002-338590 A (株式会社高純度化学研究所) 2002.11.27 特許請求の範囲 | 1-7 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.09.2004

国際調査報告の発送日

12.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

爾見 武志

4H 9547

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

| C(続き) | 関連すると認められる文献 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | |
| P,A | JP 2003-342285 A (科学技術振興事業団) 2003.12.03 特許請求の範囲 | 1-7 |
| P,A | JP 2004-100003 A (旭電化工業株式会社) 2004.04.02 特許請求の範囲 | 1-7 |
| A | WAYDA, A. L. "Mono-, bis- and tris(<i>t</i> -butylcyclopentadienyl) lanthanoid complexes" Journal of Organometallic Chemistry, 1989, Vol. 361, No. 1, p. 73-78, ISSN 0022-328X | 1-7 |

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号 PCT/JP2004/011043

| | | |
|------------------|--------------|--|
| US 4882206 A | 1989. 11. 21 | ファミリーなし |
| WO 02/27063 A2 | 2002. 04. 04 | EP 1327010 A2 KR 2003038775 A US 2004/0043149 A1 JP 2004-527651 A |
| JP 2002-338590 A | 2002. 11. 27 | ファミリーなし |
| JP 2003-342285 A | 2003. 12. 03 | ファミリーなし |
| JP 2004-100003 A | 2004. 04. 02 | ファミリーなし |